

POWERED BY Dialog

Bactericide contg. iron phthalocyanine and organic peroxide - providing effective low temp. sterilisation at low dose, e.g. against Staphylococcus aureus
Patent Assignee: NIPPON OILS & FATS CO LTD

Patent Family

Patent Number	Kind	Date	Application Number	Kind	Date	Week	Type
JP 6321711	A	19941122	JP 93130126	A	19930507	199506	B

Priority Applications (Number Kind Date): JP 93130126 A (19930507)

Patent Details

Patent	Kind	Language	Page	Main IPC	Filing Notes
JP 6321711	A		10	A01N-043/90	

Abstract:

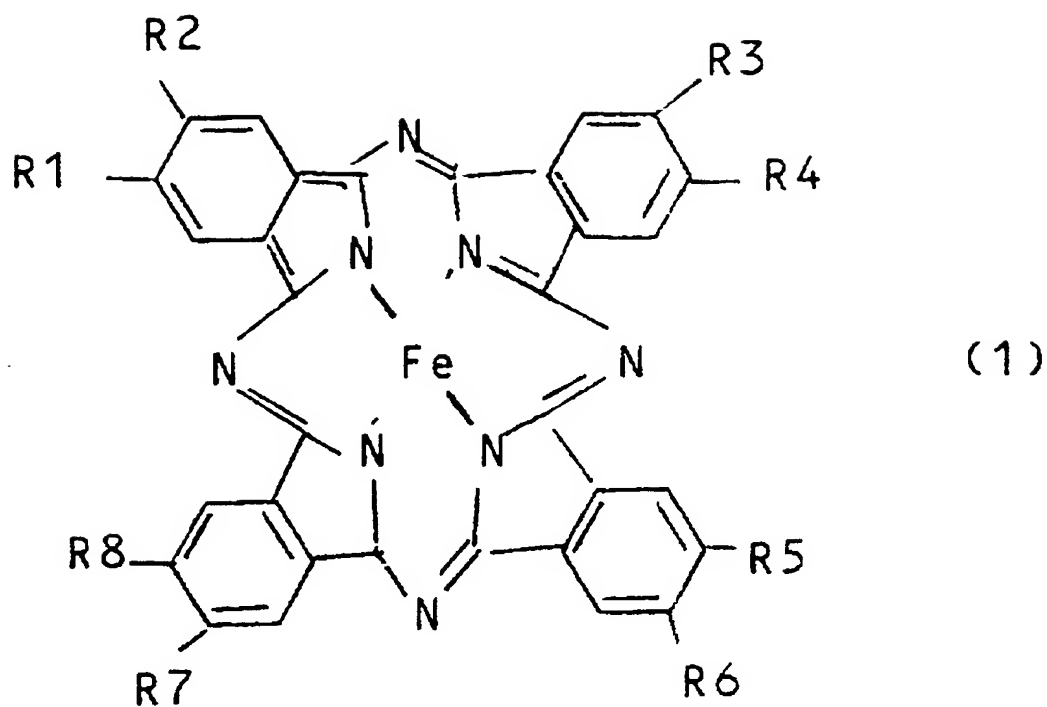
JP 6321711 A

Bactericidal agent, comprises an iron phthalocyanine of formula (1) (one or more of R1-R8 are carboxyl groups and the others are hydrogen atoms) and an organic peroxide.

USE/ADVANTAGE - Effective sterilisation can be carried out under a low temp. using a much lower dose than that of conventional agents.

In an example, 95.6 micro-g/ml of phthalocyanine iron beta carboxylic acid (equivalent to 100 microM iron) and t-butyl hydroperoxide PBS suspension were used in a sterilisation test using Staphylococcus aureus.

Dwg.0/0



Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 10139878

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平6-321711

(43) 公開日 平成 6 年 (1994) 11 月 22 日

(51) IntCl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 0 1 N 43/90	1 0 6	9159-4H		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-130126	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都千代田区有楽町 1 丁目10番 1 号
(22) 出願日	平成 5 年 (1993) 5 月 7 日	(72) 発明者	宮島 誠 大分県大分市明野西 2 - 26 - 1
		(72) 発明者	伊藤 正彦 福島県福島市渡利字七社宮74- 1
		(72) 発明者	白井 汪芳 長野県小県郡丸子町長瀬2496

(54) 【発明の名称】 殺菌剤および殺菌方法

(57) 【要約】

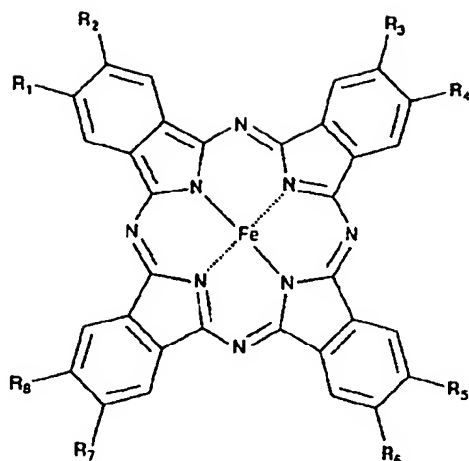
【目的】 低濃度および低温下で有効な殺菌を行なうことができる殺菌方法および殺菌剤を提供する。

【構成】 フタロシアニン鉄誘導体と有機過酸化物とからなる殺菌剤およびフタロシアニン鉄誘導体と有機過酸化物とを混合することを特徴とする殺菌方法。

【特許請求の範囲】

【化1】

【請求項1】 一般式(1)



… (1)

(式中、 $R_1 \sim R_8$ のうち1以上がカルボキシル基であり、他は水素原子である)で表わされるフタロシアニン鉄と有機過酸化物からなる殺菌剤。

【請求項2】 物質に一般式(1)で表わされるフタロシアニン鉄と有機過酸化物とを適用することを特徴とする殺菌方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は殺菌剤および殺菌方法に関する。

【0002】

【従来の技術】周知の如く、殺菌剤を用いる殺菌とは、対照物中あるいは対照物に付着して存在する微生物を化学的に死滅させ、その感染能力を消失させることを意味する。現在、殺菌剤としてはクレゾール石鹼液等のフェノール誘導体、エタノール等のアルコール類、クロールヘキシジン等のハロゲン化合物、逆性石鹼液等の界面活性剤、ホルムアルデヒド等のアルデヒド類、あるいは過酸化水素等の酸化剤などが用いられている。しかし、有機過酸化物とフタロシアニン鉄とを混合することにより殺菌効果を発揮させる殺菌剤は知られていない。

【0003】従来、鉄錯体の一種であるヘミンと有機過酸化物とを混合することによって殺菌効果を発揮させる殺菌方法が公知である。(磁気共鳴と医学, Vol. 3, pp. 96-101, (1992); Arch. Biochem. Biophys., Vol. 294, p.

p. 55-63, (1992))

【0004】

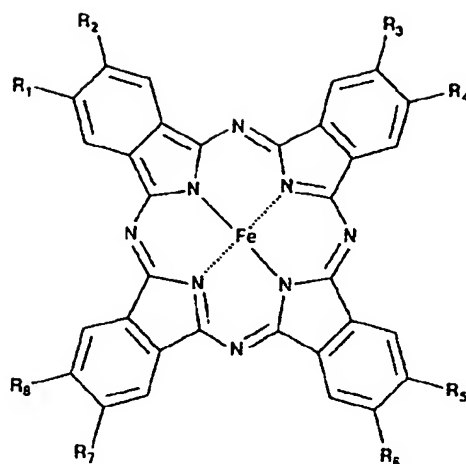
【発明が解決しようとする課題】優れた殺菌剤の条件のひとつに、低濃度での強力な殺菌効果があげられる。しかし、病院等で現在用いられている殺菌剤では、有効濃度が高くなり高い。すなわち、たとえばクレゾール石鹼液は3%、エタノールは70%、逆性石鹼液は1~10%、クロールヘキシジンは0.2~1%、ホルムアルデヒドは1~5%、グルタルアルデヒドは0.5~2%、過酸化水素は1~3.5%といった濃度で用いられている。また、病原微生物中には、低温下でも生存可能なものが多数存在し、輸液等の低温保存における問題となっている。このことから、一般に冷蔵に用いられる4℃か、それ以下でも有効な殺菌剤が望まれている。病院等で好んで用いられるグルタルアルデヒドは、室温に比べ低温下では殺菌力が著しく低下する。たとえば0℃で室温と同等の効果をj得るためには、濃度または殺菌時間を20倍以上にする必要がある。本発明の目的は、低濃度および低温下で有効な殺菌剤および殺菌方法を提供することである。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)

【0006】

【化2】



... (1)

【0007】(式中、 $R_1 \sim R_8$ のうち1以上がカルボキシル基であり、他は水素原子である)で表わされるフタロシアニン鉄と有機過酸化物からなる殺菌剤および物質に一般式(1)で表わされるフタロシアニン鉄と有機過酸化物とを適用することを特徴とする殺菌方法である。

【0008】本発明で用いることができるフタロシアニン鉄は、構造の中心に二価鉄を配位し、1以上のカルボキシル基を有するフタロシアニン鉄である。この中で8個のカルボキシル基を有するフタロシアニン鉄が特に望ましい。フタロシアニン鉄錯体は、中性ないしアルカリ性の領域での溶液として用いることが好ましい。フタロシアニン鉄溶液の濃度を調節するための希釈液には、水道水、滅菌水などの水の他、各種緩衝液や生理食塩水等、各種の塩類を含む溶液も使用することができる。

【0009】有機過酸化物としては、例えばメチルエチルケトンペルオキシド、シクロヘキサノンペルオキシド、3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノンペルオキシド、メチルシクロヘキサノンペルオキシド、アセチルアセトンペルオキシド等のケトンペルオキシド等のペルオキシエーテル、*t*-ブチルヒドロペルオキシド、クメンヒドロペルオキシド、ジイソプロピルベンゼンヒドロペルオキシド、*p*-メンタンヒドロペルオキシド、2, 5-ジメチルヘキサノール-2, 5-ジヒドロペルオキシド、1, 1, 3, 3-テトラメチルブチルヒドロペルオキシド等のヒドロペルオキシド、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ) 3, 3, 5-トリメチルシクロヘキサノール、1, 1-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)シクロヘキサノール、2, 2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)オクタン、2, 2-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)ブタン、ジ-*t*-ブチルペルオキシド、ジ-*t*-ブチルクロミルペルオキシド、 α , α' -ビス(*t*-ブチルペルオキシイソプロピル)ベンゼン、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(*t*-ブチルペルオキシ)ヘキシン-3等のジアルキル

ペルオキシド、ジアセチルペルオキシド、ジイソブチルペルオキシド、ジオクチルペルオキシド、ジデカノイルペルオキシド、ジラウロイルペルオキシド、ジ-(3, 3, 5-トリメチルヘキサノイル)ペルオキシド、コハク酸ペルオキシド、ジベンゾイルペルオキシド、ジ-(2, 4-ジクロロベンゾイル)ペルオキシド、ジ-(*m*-トルオイル)ペルオキシド等のジアシルペルオキシド、ジ-イソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エチルヘキシルペルオキシジカーボネート、ジ-*n*-プロピルペルオキシジカーボネート、ジ-ミリスチルペルオキシジカーボネート、ジ-2-エトキシエチルペルオキシジカーボネート、ジ-メトキシイソプロピルペルオキシジカーボネート、ジ-(3-メチル-3-メトキシブチル)ペルオキシジカーボネート等のペルオキシジカーボネート、*n*-ブチル-4, 4-ビス(*t*-ブチルペルオキシ)バレレート、*t*-ブチルペルオキシアセテート、*t*-ブチルペルオキシイソブチレート、*t*-ブチルペルオキシジバレート、*t*-ブチルペルオキシネオデカノエート、クミルペルオキシネオデカノエート、*t*-ブチルペルオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシ-3, 3, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルペルオキシラウレート、*t*-ブチルペルオキシベンゾエート、ジ-*t*-ブチルペルオキシイソフタレート、2, 5-ジメチル-2, 5-ジ(ベンゾイルペルオキシ)ヘキサン、*t*-ブチルペルオキシマレエート、*t*-ブチルペルオキシイソプロピルカーボネート等のペルオキシエステル、あるいはアセチルシクロヘキサニルスルホニルペルオキシドなどである。

【0010】本発明の殺菌剤および殺菌方法は次の手順で用いることが好ましい。殺菌剤としては、濃度が0.05%以上の有機過酸化物と濃度が10 μ M以上のフタロシアニン鉄溶液とを、殺菌を行なう物質、場所または器具等に、それぞれの溶液を噴霧、塗布等の方法により

付着させることにより混合して殺菌効果を発現させる。殺菌方法としては、病原菌に汚染された物品、例えば医療器具、調理器具、食器等の器具、衣服、あるいは室内の部分に濃度が $10\mu\text{M}$ 以上のフタロシアニン鉄溶液に浸した後に、有機過酸化物の最終濃度が 0.05% 以上になるように、有機過酸化物の溶液または懸濁液を添加することにより目的を達する。また逆に予め 0.05% 以上の有機過酸化物に浸した後にフタロシアニン鉄の最終濃度が $10\mu\text{M}$ 以上になるようにフタロシアニン鉄溶液を添加しても同様の効果が得られる。さらに、これらの物質、場所または器具等に、それぞれの溶液を噴霧、塗布等の方法により付着させることにより混合しても同様の効果が得られる。

【0011】ここでフタロシアニン鉄濃度が $10\mu\text{M}$ に満たない場合または有機過酸化物濃度が 0.05% に満たない場合は、殺菌効果が十分に得られない。またフタロシアニン鉄濃度が $100\mu\text{M}$ を超えても殺菌効果の向上はなく、それぞれそれ以下の濃度で十分に有効である。

【0012】

【発明の効果】本発明の殺菌方法および殺菌剤によれば、従来の殺菌方法および殺菌剤に比べて極めて低濃度かつ低温下で有効な殺菌を行なうことができる。

【0013】

【実施例】試験菌液は次のように調製した。すなわちスタフィロコッカス・アウレウス（黄色ブドウ球菌；*Staphylococcus aureus*）を普通寒天培地に一晩培養後、

リン酸緩衝生理食塩水（以下、PBSと略す）中に懸濁し、菌数が 1ml あたり 10^8 個になるようにPBSで菌液を調整した。

【0014】殺菌は次のように行なった。滅菌試験管にPBSを $700\mu\text{l}$ 、試験菌液 $100\mu\text{l}$ 、フタロシアニン鉄の水溶液を $100\mu\text{l}$ 加えた。この液に有機過酸化物のPBS懸濁液 $100\mu\text{l}$ をすばやく加え、 10 秒間攪拌した後、室温中に 30 分間静置した。殺菌効果の試験は前記混合物 $100\mu\text{l}$ をブレインハートインフュージョン寒天平板培地に塗布した後、 37°C で $15\sim 24$ 時間培養し、形成されたコロニー数より生菌数を求めた。

【0015】実施例1

フタロシアニン鉄の水溶液として、 $95.6\mu\text{g}/\text{ml}$ のフタロシアニン鉄8カルボン酸（ $100\mu\text{M}$ 鉄相当）を、有機過酸化物のPBS懸濁液として、 t -ブチルヒドロペルオキシドPBS懸濁液を用い、前記の方法に従って実験を行なった。 t -ブチルヒドロペルオキシドの濃度は $0\sim 0.5\%$ （最終濃度）で行なった。結果を表1に示した。 0.05% 以上の t -ブチルヒドロペルオキシドの存在下で生菌数は百万分の1以下に減少した。

【0016】また、フタロシアニン鉄の水溶液のかわりに蒸留水を加えた以外は同様に実験を行なった。結果を表1に示した。フタロシアニン鉄を加えないと、生菌数の減少は観察されなかった。

【0017】

【表1】

	フタロシアニン鉄	有機過酸化物		生菌数 (ml ⁻¹)
比較	フタロシアニン鉄 8カルボン酸 (100 μM鉄)	t-ブチルヒドロ	0	1 × 10 ⁶
		ペルオキシド (%)	0.002	1 × 10 ⁶
			0.005	1 × 10 ⁵
			0.01	3 × 10 ³
			0.02	1 × 10 ¹
本発明	フタロシアニン鉄 8カルボン酸 (100 μM鉄)	t-ブチルヒドロ	0.05	< 1 × 10 ⁰
		ペルオキシド (%)	0.1	< 1 × 10 ⁰
			0.2	< 1 × 10 ⁰
			0.5	< 1 × 10 ⁰
比較	-	t-ブチルヒドロ	0	1 × 10 ⁶
		ペルオキシド (%)	0.002	1 × 10 ⁶
			0.005	1 × 10 ⁶
			0.01	1 × 10 ⁶
			0.02	1 × 10 ⁶
			0.05	1 × 10 ⁶
			0.1	1 × 10 ⁶
			0.2	1 × 10 ⁶
			0.5	1 × 10 ⁶

【0018】実施例2

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が0.2～100 μMとなるように加え、また有機過酸化物としてt-ブチルヒドロペルオキシドを最終濃度が0.1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表2に示した。0.1%のt-ブチルヒドロペルオキシドを加えた場合は、フタロシアニン鉄8カルボン酸の濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち20 μM以上の鉄の濃度に相当するフタロシアニン鉄8カルボン酸の存在下

では、生菌数は百万分の1以下に減少した。

【0019】また、フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸（最終濃度0.2～100 μM）を加え、t-ブチルヒドロペルオキシドの水溶液のかわりに蒸留水を加えて、同様に実験を行なった。結果を表2に示した。t-ブチルヒドロペルオキシド非存在下に生菌数の減少は観察されなかった。

【0020】

【表2】

	フタロシアニン鉄		有機過酸化物	生菌数 (ml ⁻¹)
比較	フタロシアニン鉄	0	ターブチルヒドロ	1×10^6
	8カルボン酸	0.5	ペルオキシド (0.1%)	1×10^6
	(μ M鉄)	1		1×10^6
		2		1×10^6
		5		1×10^5
本発明	フタロシアニン鉄	10	ターブチルヒドロ	1×10^2
	8カルボン酸	20	ペルオキシド (0.1%)	$< 1 \times 10^0$
	(μ M鉄)	50		$< 1 \times 10^0$
		100		$< 1 \times 10^0$
比較	フタロシアニン鉄	0	—	1×10^6
	8カルボン酸	0.5		1×10^6
	(μ M鉄)	1		1×10^6
		2		1×10^6
		5		1×10^6
		10		1×10^6
		20		1×10^6
		50		1×10^6
		100		1×10^6

【0021】実施例3

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が0.2～100 μ Mとなるように加え、また有機過酸化物としてターブチルヒドロペルオキシドを最終濃度が1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表3に示した。1%のターブチルヒドロペルオキシドを加えた場合では、フタロシアニン鉄8カルボン酸の濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち2 μ M以上のフタロシアニン鉄8カルボン酸の存在下では、生菌数は百万分の1以下に

減少した。

【0022】また、鉄錯体として、ヘミンの水溶液を濃度が0.2～100 μ Mとなるように加え、また有機過酸化物としてターブチルヒドロペルオキシドを最終濃度が1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表3に示した。1%のターブチルヒドロペルオキシドを加えた場合では、ヘミンの濃度を5 μ M以上とした場合に生菌数が百万分の1以下に減少した。

【0023】

【表3】

	鉄錯体		有機過酸化物	生菌数 (ml ⁻¹)
比較	フタロシアニン鉄	0	ト-ブチルヒドロ	1×10^5
	8カルボン酸	0.2	ペルオキシド(1%)	1×10^5
	(μ M鉄)	0.5		1×10^5
		1		1×10^5
本発明	フタロシアニン鉄	2	ト-ブチルヒドロ	$< 1 \times 10^0$
	8カルボン酸	5	ペルオキシド(1%)	$< 1 \times 10^0$
	(μ M鉄)	10		$< 1 \times 10^0$
		20		$< 1 \times 10^0$
		50		$< 1 \times 10^0$
比較	ヘミン	0	ト-ブチルヒドロ	1×10^5
	(μ M鉄)	0.2	ペルオキシド(1%)	1×10^5
		0.5		1×10^5
		1		8×10^4
		2		5×10^4
		5		$< 1 \times 10^0$
		10		$< 1 \times 10^0$
		20		$< 1 \times 10^0$
		50		$< 1 \times 10^0$
比較	ヘミン	0	—	1×10^6
	(μ M鉄)	0.2		1×10^6
		0.5		1×10^6
		1		1×10^6
		2		1×10^6
		5		1×10^6
		10		1×10^6
		20		1×10^6
		50		1×10^6

【0024】実施例4

フタロシアニン鉄として濃度10 μ Mに相当する量のフタロシアニン鉄8カルボン酸を、有機過酸化物として最終濃度0~1%のメチルエチルケトンペルオキシドをそれぞれ用いて前記の方法に従って実験を行なった。結果を表4に示した。メチルエチルケトンペルオキシドの濃度依存的に生菌数の減少が確認され、0.05%以上のメチルエチルケトンペルオキシド存在下で生菌数は百万

分の1以下に減少した。

【0025】また、フタロシアニン鉄の水溶液のかわりに蒸留水を加えた以外は実施例4に準じて実験を行なった。結果を表4に示した。フタロシアニン鉄を加えないと、0.2%未満のメチルエチルケトンペルオキシドでは生菌数の減少は観察されなかった。

【0026】

【表4】

	フタロシアニン鉄	有機過酸化物		生菌数 (ml ⁻¹)
比較	フタロシアニン鉄 8カルボン酸 (10 μM 鉄)	メチルエチルケトン	0	1 × 10 ⁶
		ペルオキシド (%)	0.002	1 × 10 ⁶
			0.005	1 × 10 ⁶
			0.01	1 × 10 ⁶
			0.02	1 × 10 ⁵
本発	フタロシアニン鉄 8カルボン酸	メチルエチルケトン	0.05	< 1 × 10 ⁰
		ペルオキシド (%)	0.1	< 1 × 10 ⁰
			0.2	< 1 × 10 ⁰
			0.5	< 1 × 10 ⁰
比較	—	メチルエチルケトン	0	1 × 10 ⁶
		ペルオキシド (%)	0.002	1 × 10 ⁶
			0.005	1 × 10 ⁶
			0.01	1 × 10 ⁶
			0.02	1 × 10 ⁶
			0.05	1 × 10 ⁶
			0.1	1 × 10 ⁶
			0.2	1 × 10 ⁵
			0.5	1 × 10 ⁴

【0027】実施例5

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が0.2～100 μMとなるように加え、また有機過酸化物としてメチルエチルケトンペルオキシドを最終濃度が0.1%となるように加え、前記の方法に従って実験を行なった。結果を表5に示した。0.1%のメチルエチルケトンペルオキシドを加えた場合は、フタロシアニン鉄8カルボン酸の濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち5 μM以上の鉄の濃度に相当するフタロシアニン鉄8カルボン酸の存在

下では、生菌数は百万分の1以下に減少した。

【0028】また、フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸（最終濃度0.2～100 μM）を加え、メチルエチルケトンペルオキシドの水溶液のかわりに蒸留水を加えて、実施例1に準じて実験を行なった。結果を表5に示した。メチルエチルケトンペルオキシド非存在下に生菌数の減少は観察されなかった。

【0029】

【表5】

	フタロシアニン鉄	有機過酸化物	生菌数 (ml ⁻¹)
比較	フタロシアニン鉄 0	メチルエチルケトン	1×10^6
	8 カルボン酸 0.5	ペルオキシド (0.1%)	1×10^5
	(μ M 鉄) 1		1×10^5
	2		1×10^4
	5		1×10^4
本発明	フタロシアニン鉄 10	メチルエチルケトン	$< 1 \times 10^0$
	8 カルボン酸 20	ペルオキシド (0.1%)	$< 1 \times 10^0$
	(μ M 鉄) 50		$< 1 \times 10^0$
	100		$< 1 \times 10^0$
比較	フタロシアニン鉄 0	—	1×10^6
	8 カルボン酸 0.5		1×10^6
	(μ M 鉄) 1		1×10^6
	2		1×10^6
	5		1×10^6
較	10		1×10^6
	20		1×10^6
	50		1×10^6
	100		1×10^6
			1×10^6

【0030】実施例6

フタロシアニン鉄の水溶液として、フタロシアニン鉄8カルボン酸を濃度が100 μ Mとなるように加え、また有機過酸化物として α -ブチルヒドロペルオキシドを最終濃度が0.02~1%となるように加え、0℃中において前記の方法に従って実験を行なった。結果を表6に示した。100 μ Mのフタロシアニン鉄8カルボン酸を加えた場合は、 α -ブチルヒドロペルオキシドの濃度に依存した生菌数の減少が確認された。すなわち0.05%以上の α -ブチルヒドロペルオキシドの存在下で生

菌数の著明な減少が確認され、0.2%以上の α -ブチルヒドロペルオキシドの存在下では生菌数は百万分の1以下に減少した。

【0031】また、市販の殺菌剤として、グルタルアルデヒド（最終濃度0.02~1%）を加え、同様に実験を行なった。結果を表6に示した。生菌数を百万分の1以下に減少させるためには、0.5%以上の濃度が必要であった。

【0032】

【表6】

	フタロシアニン鉄	有機過酸化物	生菌数 (ml ⁻¹)
比較	フタロシアニン鉄8カルボン酸 (100 μM 鉄)	t-ブチルヒドロ 0	1 × 10 ⁶
		ペルオキシド (%) 0.02	1 × 10 ⁵
本発明	フタロシアニン鉄8カルボン酸 (100 μM 鉄)	t-ブチルヒドロ 0.05	3 × 10 ³
		ペルオキシド (%) 0.1	1 × 10 ³
		0.2	< 1 × 10 ⁰
		0.5	< 1 × 10 ⁰
		1	< 1 × 10 ⁰
比較	殺菌剤		
	グルタルアルデヒド (%)	0	1 × 10 ⁶
		0.02	1 × 10 ⁶
		0.05	1 × 10 ⁵
		0.1	1 × 10 ⁵
		0.2	2 × 10 ¹
		0.5	< 1 × 10 ⁰
		1	< 1 × 10 ⁰